第 28 卷 第 1 期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.1
2016年1月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2016

电解液浓度对镁合金微弧氧化层耐蚀性与溶血率的影响

姚力夫 陈 涛 徐 颖 台运东 景凤娟 冷永祥 黄 楠

西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室 成都 610031

摘要：在电解液中加入 $(NaPO_3)_6$ 并在镁合金表面制备微弧氧化层，研究 $(NaPO_3)_6$ 浓度对镁合金微弧氧化层的影响。结果显示，微弧氧化层中含有 MgO、Mg_2SiO_4、$Mg_3(PO_4)_2$ 等物质；随 $(NaPO_3)_6$ 浓度增加，微弧氧化层厚度增加，表面微孔孔径变大，当 $(NaPO_3)_6$ 浓度达到 7 g/L 时，微弧氧化层截面出现较明显的微裂纹；微弧氧化处理后的镁合金的耐蚀性明显高于基体的。当 $(NaPO_3)_6$ 浓度为 5 g/L 时其耐蚀性最佳；镁合金基体溶血率为 72.3%，在不同浓度 $(NaPO_3)_6$ 下微弧氧化处理的镁合金溶血率均在 1%~2.5% 之间，溶血作用消除。

关键词：微弧氧化 $(NaPO_3)_6$ 耐蚀性 溶血率

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)01-0039-06

Effect of $(NaPO_3)_6$ Concentration in Electrolyte on Corrosion Resistance and Hemolytic Rate of MAO Coatings on Magnesium Alloy

YAO Lifu, CHEN Tao, XU Ying, TAI Yundong, JING Fengjuan, LENG Yongxiang, HUANG Nan

Key Laboratory of Advanced Materials Technology, Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Abstract: Effect of $(NaPO_3)_6$ addition into electrolyte on the performance of micro arc oxidation coatings on AZ31 magnesium alloy was investigated in terms of corrosion resistance and hemolytic rate. The results showed that the coatings composed of phases MgO, Mg_2SiO_4 and $Mg_3(PO_4)_2$; with the increasing $(NaPO_3)_6$ concentration, the micro-pores became bigger; and micro cracks were observed on the coatings prepared in the electrolyte containing 7 g/L $(NaPO_3)_6$; while the coating/Mg alloy system exhibited the best corrosion resistance when the coating prepared with electrolyte containing 5 g/L $(NaPO_3)_6$; the hemolytic rate was between 1% and 2.5% for all MAO coatings prepared in electrolyte with different amount of $(NaPO_3)_6$, in the contrary, that of the bare AZ31 alloy is 72.3%, therefore the hemolytic effect of the AZ31 alloy can be eliminated by the MAO coatings.

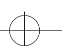
Key words: micro-arc oxidation, $(NaPO_3)_6$, corrosion resistance, hemolytic rate

1 前言

不锈钢、钴铬钼合金及钛合金等传统的医用金属材料是常见的骨折固定材料，但是“应力屏蔽”效应延缓了骨的愈合，其不可降解的特性使得患者在治愈后不得不通过二次手术将植入体取出，加重了患者负担[1]。而常用的医用高分子材料的力学性能较差，其降解产物还可能引起炎症反应[2]。因此近年来具备良好生物相容性，适宜的力学性能与降解速率的新型生物可降解材料成为了研究的热点。

镁合金被认为是较有发展前景的一种生物可降解金属材料。镁合金拥有与骨相近的强度、密度和

定稿日期：2015-03-12
作者简介：姚力夫，男，1989年生，硕士生
通讯作者：黄楠，E-mail：nhuang@263.net，研究方向为生物医用材料
DOI：10.11903/1002.6495.2015.028



弹性模量，可以有效减少“应力屏蔽”效应。但是镁合金降解速率过快[3,4]，特别是在人体这种富含氯离子的环境中镁合金的腐蚀将更加严重，使得镁合金在受损骨组织愈合前因失去机械完整性而失效，极大限制了镁合金作为生物材料的应用。近年来通过微弧氧化改善镁合金耐蚀性的方法越来越引起人们关注。微弧氧化技术是在高电压放电区，利用微弧放电产生瞬间高温，通过微区内一系列复杂的反应在Mg，Ti和Al等金属或合金[5-7]表面原位生成一层陶瓷性质氧化膜，可以有效提高基体的硬度，耐磨性和耐腐蚀性等特性。微弧氧化陶瓷层的性能受电参数、电解液组成与浓度等工艺参数的影响[8-14]。需要指出的是，作为生物医用镁合金微弧氧化层应改善镁合金的生物相容性[15]，其组成也应是无毒的，所以进行微弧氧化的电解液中不能添加有毒元素[16]。目前关于镁合金微弧氧化电解液的研究多是对含SiO_3^{2-}和PO_4^{3-}的体系开展的，对于在含有$(NaPO_3)_6$的电解液中制备微弧氧化层并研究其性能的报道并不多见。据文献报道，$(NaPO_3)_6$具有较好的络合能力，能与Ca^{2+}和Mg^{2+}等金属离子进行络合，形成可溶性络合物；$(NaPO_3)_6$可以提高碱性电解液的导电性，有利于陶瓷层生长。同时，$(NaPO_3)_6$是一种环状无机盐，能以胶团状结构均匀吸附在微弧氧化陶瓷层表面，使其更加致密[16]，而这是正磷酸盐所不具备的。

基于以上原因，本文将$(NaPO_3)_6$加入Na_2SiO_3体系电解液中，对AZ31镁合金进行微弧氧化处理，研究不同浓度$(NaPO_3)_6$对所得微弧氧化层结构与耐蚀性的影响，同时对其生物形容性进行初步探究。

2 实验方法

实验选用原材料为商用AZ31镁合金棒材，将试样切割成35 mm×15 mm×6 mm的块体，用100#至1000#砂纸均匀打磨，用无水乙醇超声清洗后干燥备用。实验设备采用SMDF-MDY-PLC-50KW微等离子体氧化试验台。微弧氧化过程中将镁合金样品连接在电源阳极，不锈钢作为电源阴极材料。控制电源参数：电压400 V；频率1000 Hz；占空比10%，电解液温度保持在20 ℃至40 ℃之间，处理10 min。微弧氧化在10 g/L Na_2SiO_3；4 g/L NaOH；5 g/L NaF；不同浓度的$(NaPO_3)_6$电解液中进行，所用溶液均由去离子水配制。微弧氧化后的样品分别用P0，P3，P5，P7，P10表示，即在含有0，3，5，7和10 g/L的$(NaPO_3)_6$电解液中进行处理。微弧氧化处理后试样经水洗、干燥后对其性能进行分析评价。采用X'Pert PRO型X射线衍射仪 (XRD) 分析物相组成；采用QUANT-200场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察表面形貌；电化学测试采用三电极体系，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极，试样为工作电极，只暴露1 cm²工作面积，所用仪器在进行。极化曲线测试扫描速度1 mV/s。EIS测试频率为10^5~10^{-2} Hz，交流激励信号幅值为10 mV。测试在37 ℃下进行，溶液均为Hank's模拟体液。采用μQuant酶标仪在540 nm下测定吸光度，采用下式计算溶血率：

$$溶血率(\%)=\frac{样品吸光度值-阴性对照吸光度值}{阳性对照吸光度值-阴性对照吸光度值}\times100\% \quad (1)$$

3 结果与讨论

图1是所得微弧氧化层的XRD谱。可以看出在电解液中不含$(NaPO_3)_6$时膜层中出现了MgO，Mg_2SiO_4和Mg等物相的峰，P3膜层中还出现了$Mg_3(PO_4)_2$物相的峰，其中的SiO_4^{2-}、PO_4^{3-}等阴离子均来自电解液，在电场的作用下迁移至镁合金阳极附近，在弧光放电区域与镁合金基体发生复杂反应，形成了如上的物质。随着$(NaPO_3)_6$浓度的增加，XRD谱中出现的物相的峰逐渐变少，P10的衍射图谱中只出现了MgO的峰。随着浓度的增加，氧化层厚度增加，XRD谱中基体Mg的衍射峰逐渐消失。

图2和3分别为不同$(NaPO_3)_6$浓度的电解液中制备的微弧氧化层表面与截面形貌。微弧氧化过程中，试样表面的电弧是不连续的，弧光放电微区产生瞬间高温使基底镁熔化，在高压电场共同作用下使阴离子进入放电通道发生反应，形成镁的氧化物从放电通道中喷射出来，在电解液的“冷淬”作用下迅

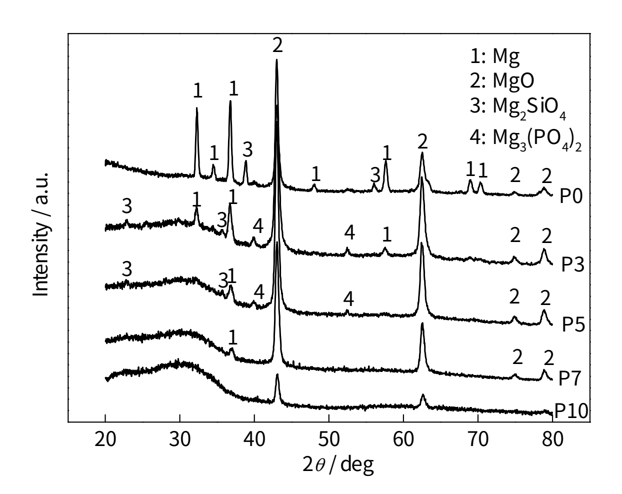


图1 不同$(NaPO_3)_6$浓度制备微弧氧化层的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of the MAO coatings treated with various $(NaPO_3)_6$ concentrations

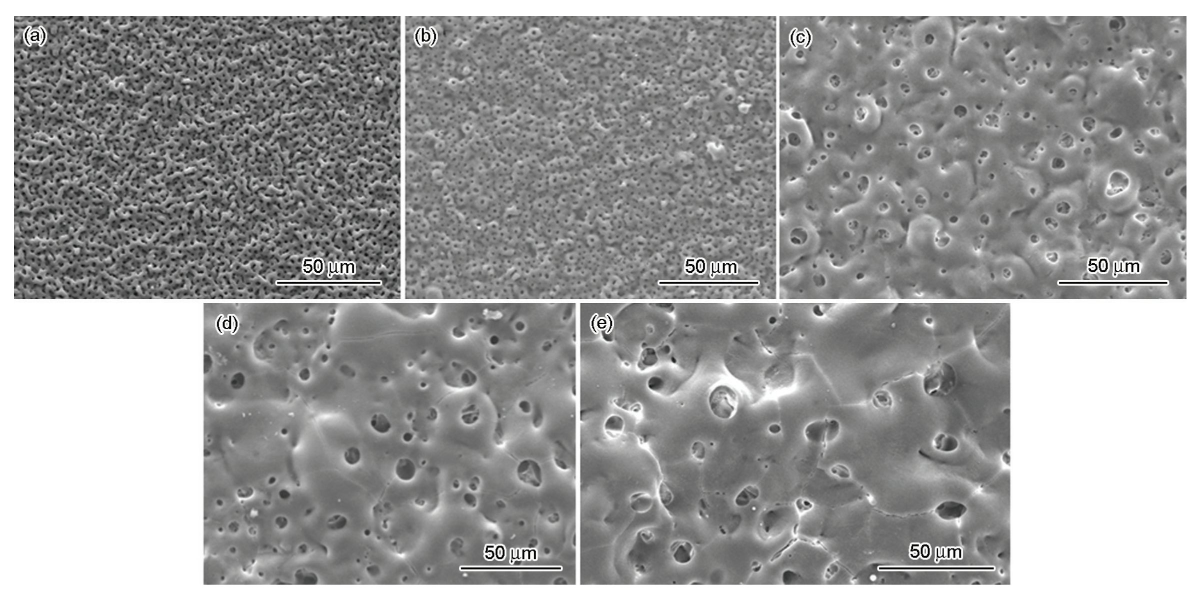


图2 不同 $(NaPO_3)_6$浓度制备微弧氧化层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of MAO coatings treated with various $(NaPO_3)_6$ concentrations: (a) P0, (b) P3, (c) P5, (d) P7, (e) P10

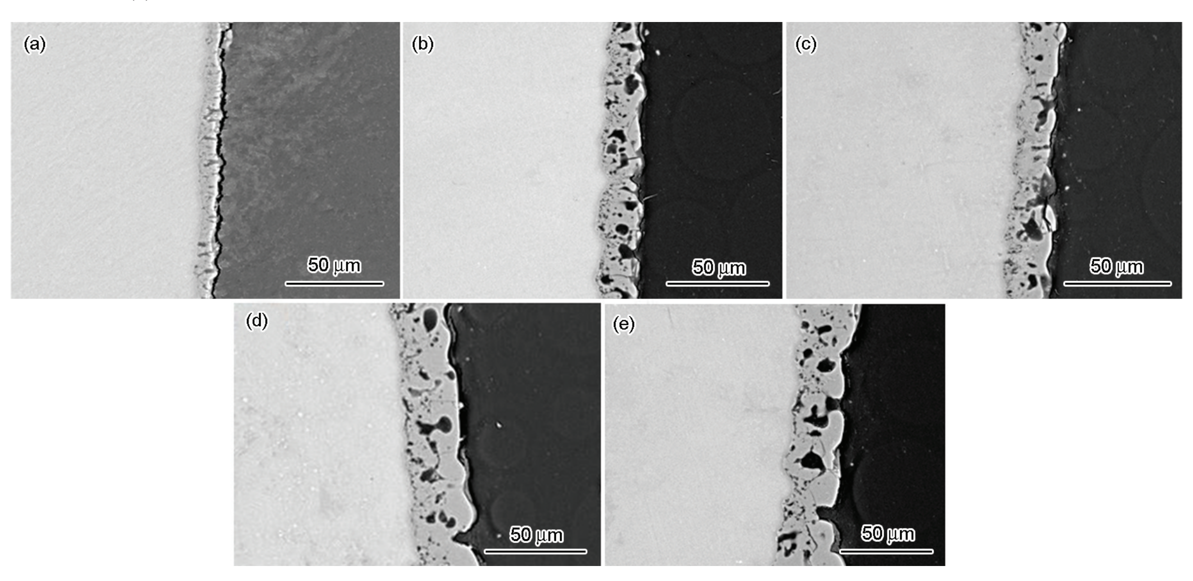


图3 不同 $(NaPO_3)_6$浓度制备微弧氧化层截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of MAO coatings treated with various $(NaPO_3)_6$ concentrations: (a) P0, (b) P3, (c) P5, (d) P7, (e) P10

速凝固成膜。不同 $(NaPO_3)_6$浓度下制备的微弧氧化层表面形貌有较大区别，$(NaPO_3)_6$浓度为0或较少时，微弧氧化层表面微孔较小，随 $(NaPO_3)_6$浓度增加，P5中可以看到比P0和P3更严重的表面熔融氧化物堆积的现象。从P7和P10可以看出，当 $(NaPO_3)_6$浓度继续增加时，微孔孔径增加，还会出现较为明显的微裂纹，有些孔洞已通过微裂纹相连接。$(NaPO_3)_6$浓度对微弧氧化层截面形貌有较大影响，如图3中P3，P5所示，当 $(NaPO_3)_6$浓度由3 g/L升高时，膜层结构得到改善，微孔数量减少；当浓度继续增大时，P7和P10微弧氧化层中孔洞增大，微裂纹将有些孔洞连通。当 $(NaPO_3)_6$浓度增加时，观察显示单个电弧放电的时间变长，单个微放电的尺寸增大，微弧氧化反应越剧烈，所以每次发生瞬间击穿时，所形成的熔池体积增大，熔融物增多，快速凝固之后容易形成较大气孔，同时微弧氧化层厚度的增加对电弧放电阻碍作用增强，所以需要提供更大的能量，故电弧瞬时能量增大，导致熔融物冷却后热应力作用增强，在表面出现微裂纹[14]；另一方面，随着电解液浓度的升高，相同处理时间下获得的微弧氧化层越厚，膜层中热应力积累也越多，进一步促进了微裂纹的生成[17]。此外，从截面形貌可以看出，随着 $(NaPO_3)_6$

浓度的增加微弧氧化层厚度也在逐渐增长。

图4和表1分别给出了镁合金微弧氧化层在Hank's溶液中的动电位极化曲线和拟合的电化学参数，可以发现，与AZ31基体相比，经微弧氧化处理的镁合金自腐蚀电位相较基体有较大提高，自腐蚀电流更小。随着$(NaPO_3)_6$浓度增加，微弧氧化层耐腐蚀性的变化呈先增加后减小的趋势，各样品的耐蚀性能由弱至强依次是：AZ31＜P10＜P7＜P3＜P5。样品P5的耐蚀性最好，其自腐蚀电位相较于基体正移了约200 mV，自腐蚀电流降低了3个数量级，耐蚀性明显提高。为了得到更多微弧氧化层降解腐蚀的信息，我们进行了电化学阻抗测试，图5为镁合金基底与微弧氧化层的Nyquist图，建立的相应

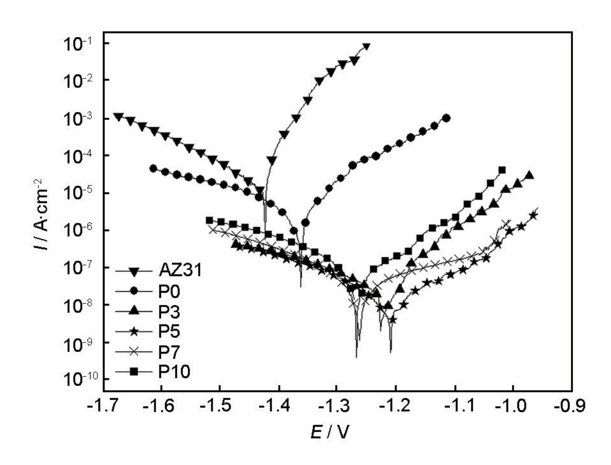


图4 AZ31镁合金与不同$(NaPO_3)_6$浓度制备微弧氧化层的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of AZ31 magnesium alloy and MAO coatings treated with various $(NaPO_3)_6$ concentrations

表1 AZ31镁合金微弧氧化改性前后动电位极化曲线参数

Table 1 Electrochemical parameters from potentiodynamic polarization curves of AZ31 magnesium alloy before and after micro-arc oxidation

Sample	E_{corr} / V_{SEC}	I_{corr} / A·cm^{-2}
AZ31	−1.425	2.672×10^{-5}
P0	−1.364	5.478×10^{-6}
P3	−1.225	5.628×10^{-8}
P5	−1.211	3.387×10^{-8}
P7	−1.264	1.125×10^{-7}
P10	−1.269	1.532×10^{-7}

等效电路如图6所示，其中R_s为溶液电阻，CPE_1为外层多孔层常相位角元件，R_1为多孔层电阻，CPE_2为内层致密层常相位角元件，R_2为致密层电阻，R_L为电荷转移电阻及与中间吸附产物相关的感抗L。经微弧氧化处理后样品在Hank's溶液中测得的电化学阻抗谱相似，说明其腐蚀机理相同。微弧氧化层浸泡在Hank's溶液中，腐蚀介质快速扩散穿过外层多孔层到达与内层致密层的交界处，随腐蚀时间增加腐蚀介质浸入致密层到达基体，反应产生中间产物并吸附在原处。因为腐蚀产物不能及时转移或扩散至溶液中，导致图中出现了感抗环。从极化曲线和电化学阻抗谱可以看出$(NaPO_3)_6$浓度在一定范围内增加可以提高微弧氧化层的耐蚀性，当浓度过高时又会降低耐蚀性。这是因为$(NaPO_3)_6$在溶液中容易发生水解，并在水解时形成具有较强吸附能力的PO_4^{3-}。溶液中负电性的SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}等阴离子可在电场的作用下移动至镁合金基体表面，随新生成的氧化物进入微弧氧化层中。所以浓度增加，PO_4^{3-}增加，并与镁合金表面阳离子发生反应，形成MgO，Mg_2SiO_4和$Mg_3(PO_4)_2$等化合物并与生成的氧化物一起沉积在微弧氧化层中，有效阻挡腐蚀介质的渗透，减少Cl^-的进入，抑制Cl^-参与的反应，同时这些氧化物相比于基体更不易被腐蚀，故微弧氧化层能较好

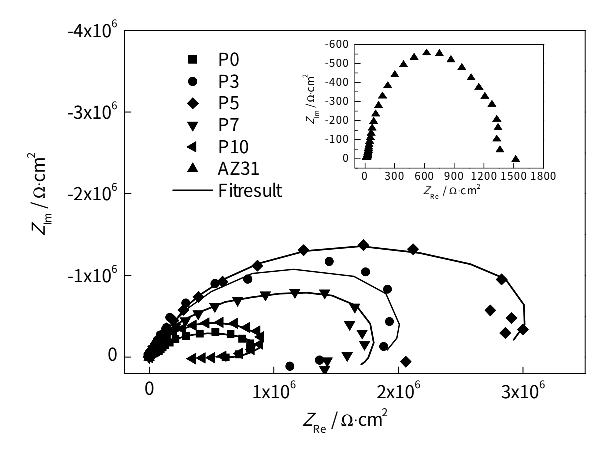


图5 AZ31镁合金与不同$(NaPO_3)_6$浓度制备微弧氧化层的Nyquist图

Fig.5 Nyquist plots of AZ31 magnesium alloy and MAO-coatings treated with various $(NaPO_3)_6$ concentrations

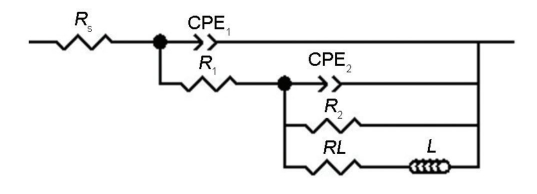


图6 Hank's溶液中微弧氧化层等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit of MAO coatings immersed in Hank's solution

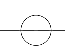




表2 AZ31镁合金与不同 $(NaPO_3)_6$ 浓度制备微弧氧化层的溶血率

Table 2 Hemolytic rate of AZ31 magnesium alloy and MAO coatings treated with various $(NaPO_3)_6$ concentrations

Sample	OD value	Hemolytic rate / %
Positive	0.434±0.022	---
Negative	0.045±0.002	---
AZ31	0.326±0.005	72.3
P0	0.054±0.004	2.31
P3	0.052±0.006	1.80
P5	0.050±0.003	1.29
P7	0.053±0.008	2.06
P10	0.051±0.007	1.54

的保护基体，提高其耐蚀性。SEM观察表明，当 $(NaPO_3)_6$ 浓度过高时，膜层中的孔洞变大，微裂纹增多，腐蚀介质会通过微裂纹浸入微弧氧化层内部，使得微弧氧化层的耐蚀性降低。

表2为AZ31镁合金微弧氧化前后溶血率对比，可以发现AZ31镁合金的溶血率为72.3%，溶血效果明显，经微弧氧化处理后溶血率显著降低，均在1%到2.5%之间；不同工艺间微弧氧化层的溶血率差别不大，但是都符合医用植入材料溶血率小于5%的要求，其他学者也得到了相似的结果[18,19]。由此可见，镁合金经微弧氧化处理后抗溶血性能良好。血液中正常pH值为7.35~7.45，pH值过高或过低都会使红细胞被严重破坏，未经表面处理的镁合金基体在浸泡过程中可较短时间内产生大量的 OH^-，使得浸泡液的pH值快速升高，导致溶血现象发生。而经过微弧氧化处理的镁合金表面形成一层氧化膜，起到了很好的保护作用，阻止了基体腐蚀释放 OH^- 而使pH值上升，从而不再产生溶血现象。不同浓度 $(NaPO_3)_6$ 下制备的微弧氧化层之间溶血率均较小，但是差别并不明显，这可能是因为实验时孵化时间很短，在较短时间内各膜层都可以起到较好的耐腐蚀作用，阻碍 OH^- 的释放，从而将溶血率都保持在较低水平。

4 结论

在不同浓度 $(NaPO_3)_6$ 电解液中，使用微弧氧化方法在镁合金表面制备微弧氧化层，膜层中出现MgO、Mg_2SiO_4、$Mg_3(PO_4)_2$ 等物相的峰，随着 $(NaPO_3)_6$ 浓度的升高，微弧氧化层的厚度逐渐增加，表面微孔孔径变大，样品P7和P10截面出现明显微裂纹。经过微弧氧化处理后镁合金的耐蚀性显著提高，但随着 $(NaPO_3)_6$ 浓度的增加，微弧氧化层中出现微裂纹使膜层的耐蚀性降低，P5微弧氧化层具有最好的耐蚀性。经微弧氧化处理后镁合金较镁合金基体的溶血率明显下降，不同 $(NaPO_3)_6$ 浓度下制备的微弧氧化层溶血率均在1%至2.5%之间。

参考文献

[1] Chiu K Y, Wong M H, Cheng F T, et al. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 202(3): 590

[2] 房渝, 胡建国. 医用生物材料的相关性炎症 [J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 13(47): 9325

[3] Hornberger H, Virtanen S, Boccaccini A R. Biomedical coatings on magnesium alloys-A review [J]. Acta Biomater., 2012, 8(7): 2442

[4] Gu X N, Zheng Y F, Cheng Y, et al. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys[J]. Biomaterials, 2009, 30(4): 484

[5] Timoshenko A V, Magurova Y V. Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarization modes [J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 199(2/3): 135

[6] Lin X Z, Zhu M H, Zheng J F, et al. Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, 20(4): 537

[7] Venugopal A, Panda R, Manwatkar S, et al. Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behavior of AA7075 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, 22(3): 700

[8] Ma Y, Nie X, Northwood D O, et al. Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection [J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1/2): 296

[9] Hwang I J, Hwang D Y, Ko Y G, et al. Correlation between current frequency and electrochemical properties of Mg alloycoated by micro arc oxidation [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206(15): 3360

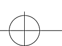
[10] da Forno A, Bestetti M. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 205 (6): 1783

[11] Kung K C, Lee T M, Lui T S. Bioactivity and corrosion properties of novel coatings containing strontium by micro-arc oxidation [J]. J. Alloys Compd., 2010, 508(2): 384

[12] Wang P, Li J P, Guo Y C, et al. Growth process and corrosion resistance of ceramic coatings of micro-arc oxidation on Mg-Gd-Y magnesium alloys [J]. J. Rare Earth, 2010, 28(5): 798

[13] Zhong Y S, Shi L P, Li M W, et al. Characterization and thermal shock behavior of composite ceramic coating doped with ZrO_2 particles on TC4 by micro-arc oxidation [J]. Appl. Surf. Sci., 2014, 311: 158

[14] Guo H F, An M Z, Huo H B, et al. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro oxida-



tion in alkaline silicate solutions [J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 252 (22): 7911

[15] Staigera M P, Pietaka A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review [J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728

[16] Pan Y K, Chen C Z, Wang D G, et al. Effects of phosphates on microstructure and bioactivity of micro-arc oxidized calcium phosphate coatings on Mg-Zn-Zr magnesium alloy [J]. Colloid Surf., 2013, 109 B: 1

[17] 马颖, 王永欣, 张洪锋等. 固溶处理对AZ91D镁合金微弧氧化的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1741

[18] Yang X M, Lin M, Lin X, et al. Enhanced in vitro biocompatibility/bioactivity of biodegradable Mg-Zn-Zr alloy by micro-arc oxidation coating contained Mg_2SiO_4 [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 233: 65

[19] Lin X, Tan L L, Wan P, et al. Characterization of micro-arc oxidation coating post-treated by hydrofluoric acid on biodegradable ZK60 magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 232: 899

